

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-293939

(43)Date of publication of application : 09.10.2002

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

C08J 5/00

C08K 3/00

C08L 81/02

(21)Application number : 2001-098378

(71)Applicant : PETROLEUM ENERGY CENTER
IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 30.03.2001

(72)Inventor : SUGA KOICHI

(54) METHOD FOR POLYARYLENE SULFIDE PRODUCTION**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a polyarylene sulfide having a high molecular weight and excellent heat stability.

SOLUTION: This method for continuous production of the polyarylene sulfide is characterized in that in a method in which the polyarylene sulfide is continuously produced from a sulfur source and a dihalogenated aromatic compound in an aprotic organic solvent, the dihalogenated aromatic compound is added dividedly a plurality of times in the polymerization reaction.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-293939

(P2002-293939A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002. 10. 9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 G 75/02		C 0 8 G 75/02	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/00	C E Z	C 0 8 J 5/00	C E Z 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 3 0
C 0 8 L 81/02		C 0 8 L 81/02	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-98378(P2001-98378)

(22) 出願日 平成13年3月30日 (2001. 3. 30)

(71) 出願人 590000455
財団法人石油産業活性化センター
東京都港区虎ノ門四丁目3番9号
(71) 出願人 000183657
出光石油化学株式会社
東京都墨田区横網一丁目6番1号
(72) 発明者 菅 浩一
千葉県市原市姉崎海岸1番地1
(74) 代理人 100078732
弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィドの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高分子量かつ熱安定性に優れるポリアリーレンスルフィドの製造方法を提供すること。

【解決手段】 非プロトン性有機溶媒中で、硫黄源とジハロゲン化芳香族化合物とからポリアリーレンスルフィドを製造する方法において、重合反応時に上記ジハロゲン化芳香族化合物を複数回に分割して添加することの特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非プロトン性有機溶媒中で、硫黄源とジハロゲン化芳香族化合物とからポリアリーレンスルフィドを製造する方法において、重合反応時に上記ジハロゲン化芳香族化合物を複数回に分割して添加することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【請求項2】 添加したジハロゲン化芳香族化合物の50%以上が反応した時点で、更にジハロゲン化芳香族化合物を添加する請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 添加したジハロゲン化芳香族化合物の50%以上が反応した時点で、更にジハロゲン化芳香族化合物を添加する請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】 重合を連続的に行うことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 更に、相分離剤を存在させて重合を行うことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の製造方法により得られたポリアリーレンスルフィド20～90重量%及び無機フィラー80～10重量%からなるポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

【請求項7】 請求項6に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を成形してなる成形体。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明はポリアリーレンスルフィド（以下、PASと略称することがある）樹脂の製造方法に関し、さらに詳しくは、高分子量かつ熱安定性に優れるPAS樹脂を連続的に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアリーレンスルフィド、中でもポリフェニレンスルフィドは、機械的強度、耐熱性等に優れると共に、良好な電気的特性や高い剛性を有するエンジニアリングプラスチックとして知られており、電子・電気機器部品の素材等の各種材料として広く用いられている。特にポリフェニレンスルフィドと無機フィラーからなる樹脂組成物の成形品は、様々な用途に用いられている。NMP等の非プロトン性有機極性溶媒中でp-ジクロロベンゼン等のジハロゲン化芳香族化合物と硫化ナトリウム、硫化リチウム等のアルカリ金属硫化物とを反応させることによりPASを得る従来の製造方法においては、アルカリ金属硫化物は極性溶媒に不溶であるため、所定量の水を添加している。この場合、アルカリ金属硫化物は、水の存在により極性溶媒に溶解するが、その一部は加水分解を受けてアルカリ金属水硫化物となる。このアルカリ金属水硫化物が、連鎖移動剤として作用することにより、PASの分子量の向上が抑制されたり、ポリマーの末端が-SHとなることなどにより、熱安定性に劣るPASが生成するという問題があった。この問題を解決するために、水を添加した後、低温におい

て予備重合を行うことによりPASを高分子化させる方法（特開昭64-9228号公報）や、少量の水を加えて予備重合させることにより、アルカリ金属硫化物の転化率を上げ、その後、水を加えて重縮合させる方法（特開昭61-7332号公報）などが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記方法はいずれも高分子量かつ熱安定性に優れるPASを得るという点において未だ十分ではない。本発明は上述の課題に鑑みてなされたものであり、高分子量かつ熱安定性に優れるPASの連続製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は高分子量かつ熱安定性に優れるPAS及びその組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑みて鋭意検討した結果、極性溶媒中でジハロゲン化芳香族化合物と金属硫化物などの硫黄源とを反応させてポリアリーレンスルフィドを製造する際、原料成分であるジハロゲン化芳香族化合物を、複数回に分割して添加して重合反応を行うことにより上記本発明の目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の要旨は、非プロトン性有機溶媒中で、硫黄源とジハロゲン化芳香族化合物とからポリアリーレンスルフィドを製造する方法において、重合反応時に上記ジハロゲン化芳香族化合物を複数回に分割して添加することを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法に関するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を更に詳細に説明する。

1. PASの製造方法

本発明の製造方法は、非プロトン性有機溶媒中で、硫黄源とジハロゲン化芳香族化合物とからポリアリーレンスルフィドを製造する方法において、重合時に上記ジハロゲン化芳香族化合物を複数回に分割して添加することを特徴とするものである。

【0006】（1）原料成分**① ジハロゲン化芳香族化合物**

本発明の製造方法に用いられるジハロゲン芳香族化合物としては、例えばm-ジハロベンゼン、p-ジハロベンゼン等のジハロゲンベンゼン類；2,3-ジハロトルエン、2,5-ジハロトルエン、2,6-ジハロトルエン、3,4-ジハロトルエン、2,5-ジハロキシレン、1-エチル-2,5-ジハロベンゼン、1,2,4,5-テトラメチル-3,6-ジハロベンゼン、1-ノルマルヘキシル-2,5-ジハロベンゼン、1-シクロヘキシル-2,5-ジハロベンゼンなどのジハロゲンアルキル置換ベンゼン類又はジハロゲンシクロアルキル置換ベンゼン類；1-フェニル-2,5-ジハロベンゼン、1-ベンジル-2,5-ジハロベンゼン、1-p-

トルイル-2, 5-ジハロベンゼン等のジハロゲンアリール置換ベンゼン類; 4, 4'-ジハロビフェニル等のジハロゲンビフェニル類; 1, 4-ジハロナフタレン, 1, 6-ジハロナフタレン, 2, 6-ジハロナフタレン等のジハロゲンナフタレン類などが挙げられる。

【0007】② 非プロトン性有機溶媒

本発明に用いられる非プロトン性有機溶媒としては、一般に、極性有機化合物、たとえば、アミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機イオウ化合物、環式有機リン化合物等を、単独であるいはこれらの混合溶媒として、好適に使用することができる。これらの極性溶媒のうち、前記アミド化合物としては、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジプロピルアセトアミド、N, N-ジメチル安息香酸アミド等を挙げることができる。

【0008】また、前記ラクタム化合物としては、例えば、カプロラクタム、N-メチルカプロラクタム、N-エチルカプロラクタム、N-イソプロピルカプロラクタム、N-イソブチルカプロラクタム、N-ノルマルプロピルカプロラクタム、N-ノルマルブチルカプロラクタム、N-シクロヘキシルカプロラクタム等のN-アルキルカプロラクタム類、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、N-エチル-2-ピロリドン、N-イソプロピル-2-ピロリドン、N-ノルマルプロピル-2-ピロリドン、N-ノルマルブチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N-メチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-3-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-3, 4, 5-トリメチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピペリドン、N-エチル-2-ピペリドン、N-イソプロピル-2-ピペリドン、N-メチル-6-メチル-2-ピペリドン、N-メチル-3-エチル-2-ピペリドンなどを挙げることができる。また、前記尿素化合物としては、たとえば、テトラメチル尿素、N, N'-ジメチルエチレン尿素、N, N'-ジメチルプロピレン尿素などを挙げることができる。

【0009】さらに、前記有機イオウ化合物としては、たとえば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、1-メチル-1-オキソスルホラン、1-エチル-1-オキソスルホラン、1-フェニル-1-オキソスルホランなどを、また、前記環式有機リン化合物としては、たとえば、1-メチル-1-オキソホスホラン、1-ノルマルプロピル-1-オキソホスホラン、1-フェニル-1-オキソホスホランなどを挙げることができる。これら各種の極性有機化合物は、それぞれ一種単独で、または二種以上を混合して、さらには、本発明の目的に支障のない範囲で他の溶媒成分と混合して使用することができる。前記各種の極性溶媒の中でも、好ましいのはN-アルキルカプロラクタム及び

N-アルキルピロリドンであり、特に好ましいのはN-メチル-2-ピロリドンである。

【0010】③ 硫黄源

本発明においては、硫黄源として、硫化ナトリウム、硫化リチウム及び硫化カリウム等のアルカリ金属化合物に代表される金属硫化物を主として用いることができる。これらは一種単独で、または二種以上を混合して用いてもよい。また、アルカリ土類金属硫化物や他の硫黄源を併用して用いることもできる。

④ 相分離剤

相分離剤としては、塩化リチウム、酢酸ナトリウム、リチウム等のアルカリ金属塩、水等が用いられ、特に塩化リチウムが好ましく用いられる。

【0011】⑤ その他

本発明においては、その効果を損なわない範囲で、モノマー、分岐剤、末端停止剤などをジハロゲン化合物と併用してもよい。モノマーや分岐剤を共重合してもよい。モノマーとしては、2, 3-ジクロロフェノール、2, 3-ジブロモフェノール、2, 4-ジクロロフェノール、2, 4-ジブロモフェノール、2, 5-ジクロロフェノール、2, 5-ジブロモフェノール、2, 4-ジクロロアニリン、2, 4-ジブロモアニリン、2, 5-ジクロロアニリン、2, 5-ジブロモアニリン、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジブロモ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジブロモ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、ジ(3-クロロ-4-アミノ)フェニルメタン、m-ジクロロベンゼン、m-ジブロモベンゼン、o-ジクロロベンゼン、o-ジブロモベンゼン、4, 4'-ジクロロジフェニルエーテル、4, 4'-ジクロロジフェニルホン等が挙げられる。また、分岐剤としては、2, 5-ジクロロニトロベンゼン、2, 4-ジニトロクロロベンゼン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、1, 3, 5-トリクロロベンゼン、1, 2, 3-トリクロロベンゼン等が挙げられる。

【0012】末端停止剤としては、p-ブロモフェノール、m-ブロモフェノール、o-ブロモフェノール、p-クロロフェノール、m-クロロフェノール、o-クロロフェノール、p-フルオロフェノール、m-フルオロフェノール、o-フルオロフェノール、p-ヨードフェノール、m-ヨードフェノール、o-ヨードフェノール等のハロゲン化フェノールなどが挙げられ、中でもp-ブロモフェノール、p-クロロフェノールが好ましい。

【0013】(2) ポリアリールスルフィドの製造

① 原料の使用量

本発明の方法においては、硫黄源とジハロゲン化芳香族化合物を主原料成分としてポリアリールスルフィドを製造するが、その際、重合反応時にジハロゲン化芳香族化合物を複数回に、好ましくは2回あるいは3回に分割

して添加することの特徴とする。このような添加方法を採ることにより高分子量で、熱安定性に優れたPASを得ることができる。本発明の製造方法は、例えば、ジハロゲン化芳香族化合物を2回に分割して添加する場合は、反応開始時に追加されるべきジハロゲン化芳香族化合物の第1回目の使用量は、硫黄源に対してモル比で0.90～1.04の範囲とする量であることが好ましく、より好ましくは0.93～1.02である。また、第2回目の添加では、ジハロゲン化芳香族化合物を硫黄源に対してモル比で0.01以上の量を追加することが好ましく、第1回目と第2回目の添加量の合計が上記モル比で0.98以上、好ましくは1.00以上であることが好ましい。上記第1回目及び第2回目のモル比が上記範囲を逸脱する場合は、高分子量で、熱安定性に優れたPASを得ることができないことがある。

【0014】本発明の方法においては、ジハロゲン化芳香族化合物の第2回目以降の添加は、反応開始時の第1回目に添加したジハロゲン化芳香族化合物の50%以上、更に好ましくは60%以上が反応した時点で、行うことが好ましく、それ以前に行うことは、分割してジハロゲン化芳香族化合物を添加した効果が表れないことがある。なお、ジハロゲン化芳香族化合物を3回以上に分割して添加する場合は、上記ジハロゲン化芳香族化合物の各段階ごとの使用量は、第1回目の添加量が上記モル比範囲を満たす量であればよく、第2回目以降の添加量は、最終的な添加量の合計が硫黄源に対してモル比で0.98以上、好ましくは1.00以上であればよい。

【0015】水を使用する場合は、その使用量は、金属硫化物に対してモル比で0.05～4.0とすることが好ましく、より好ましくは0.1～3.0である。このモル比が0.05未満であると、反応が不十分となるおそれがあり、このモル比が4.0を超えると、高分子量のPASを得ることができないおそれがある。本発明においては、反応を促進させるために上記原料以外に、アルカリ金属化合物等の金属水酸化物、アルカリ金属N-メチルアミノ酪酸塩等の金属N-メチルアミノ酪酸塩を添加してもよい。これらの添加物使用量は、金属硫化物に対してモル比で0.01～1.0とすることが好ましく、より好ましくは0.05～0.8である。

【0016】② 反応条件

本発明においては、重合反応は連続処理で行ってもバッチ処理で行ってもよいが、製造コストの面から連続処理で行うことが好ましい。本発明の製造方法における上記重合反応は、230～290℃、好ましくは240～280℃、より好ましくは250～270℃における一段反応で行ってもよく、重縮合の前に、180～230℃、好ましくは190～220℃、より好ましくは195～215℃で予備重合を行うことができる。重縮合の反応時間は、0.5～10時間、好ましくは1.0～10時間、より好ましくは1.5～10時間である。この反応時

間が0.5時間未満であると、反応が不十分となるため、分子量が十分に高くないおそれがあり、また、反応時間が10時間を超えても特にそれ以上の効果が得られるものでもない。

【0017】本発明に用いられる重合槽、攪拌翼には特に制限はないが、重合槽は完全混合に適した形状が好ましく、攪拌翼は、フルゾーン等の大型翼が好ましい。本重合後の重合溶液にはPASが固化しない程度に水を添加し、洗浄操作を行うことができる。水量は重合溶液の量、温度により異なるが、冷却しすぎてPASが固化、析出しない量であれば良い。洗浄槽は通常攪拌させて、重合溶液と水とが良く混合するようにすることが好ましい。洗浄溶液は、ポリマーに付着している不純物、副生成物がそれに溶解してポリマーに悪影響を与えないものであるならば特に制限はなく、たとえば、メタノール、アセトン、ベンゼン、トルエン、水、NMPを挙げることができる。中でも水が好ましい。重合反応終了後の重合溶液については、ポリマー相と溶媒相に分離するために、分離槽において分離操作を行う。

【0018】なお、より十分な洗浄、分離効果を得るために、洗浄および分離工程は、任意の回数繰り返しても良い。本発明においては、洗浄および分離工程を終了したポリマー相には、まだ溶媒が含まれるため、溶媒の除去をすることが好ましい。この溶媒除去操作としては、特に制限はなく、公知のPAS製造方法で用いられる溶媒除去方法（たとえば特開平7-33878号公報等に開示されたフラッシュ法）に準拠することができる。前記溶媒除去操作を終えたPASは、熔融状態で、または適当な方法で冷却して固化、粒状にして取り出すことができる。冷却法としては、空冷、水冷、油冷等を挙げることができる。

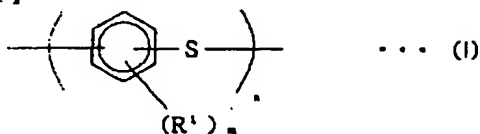
【0019】2. ポリアリーレンスルフィド(PAS)
本発明の製造方法によって得られるPASは、固有粘度(η)が0.10以上、好ましくは0.17以上であり、メルトインデックス(MI)が0～1000g/10分である高分子量のものである。また、このような樹脂は、熱安定性が優れるため種々の過酷な用途にも使用できる。なお、前記固有粘度は、上記方法で得られたポリアリーレンスルフィドを α -クロロナフタレンに0.4dl/gの濃度になるように溶解し、206℃の温度でウベローデ粘度計を使用して測定された値である。

【0020】また、本発明における熱安定性の評価方法としては、PASとNMPとの混合物を用い、この混合物を高温(265℃)で8時間に保持して、PASの固有粘度 $[\eta]$ の変化を見る方法が好適である。この場合PASとNMPとの混合割合は、任意であるが、再現性を高めるために通常両者を等量(質量)、例えば、2.5gずつ配合して行う。また、上記固有粘度 $[\eta]$ は、この種の樹脂の溶解性を考慮すると、206℃に於ける値で表示するのが便利である。本発明の製造方法により得

られるPASは、例えば、構造式—Ar—S—（ただしArはアリーレン基）で示される繰り返し単位を70モル%以上含有する重合体である。その代表的なものは、下記構造式（I）

【0021】

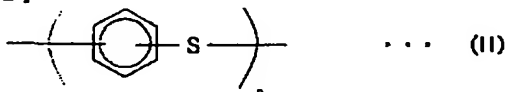
【化1】



【0022】（式中、R¹は炭素数6以下のアルキル基、アルコキシ基、フェニル基、カルボン酸／金属塩、アミノ基、ニトロ基、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子から選ばれる置換基であり、mは0～4の整数である。また、nは平均重合度を示し10～200の範囲である）で示される繰り返し単位を70モル%以上有するPPS、あるいは下記構造式（II）

【0023】

【化2】



【0024】（式中、nは一般式（I）のnと同じである。）で表されるPPSを挙げることができる。PASは一般にその製造法により実質上線状で分岐、架橋構造を有しない分子構造のものと、分岐や架橋構造を有する構造のものが知られているが、本発明の製造方法はその何れのタイプのものについても有効である。PASとしては、繰り返し単位としてパラフェニレンスルフィド単位を70モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上含有するホモポリマーまたはコポリマーが挙げられる。共重合構成単位としては、例えばメタフェニレンスルフィド単位、オルソフェニレンスルフィド単位、p、p'—ジフェニレンケトンスルフィド単位、p、p'—ジフェニレンスルホンスルフィド単位、p、p'—ビフェニレンスルフィド単位、p、p'—ジフェニレンエーテルスルフィド単位、p、p'—ジフェニレンメチレンスルフィド単位、p、p'—ジフェニレンメニルスルフィド単位、ナフチルスルフィド単位などが挙げられる。また、本発明のポリアリーレンスルフィドとしては、前記の実質上線状ポリマーの他に、モノマーの一部として3個以上の官能基を有するモノマーを少量混合使用して重合した分岐または架橋ポリアリーレンスルフィドや、また、これを前記の線状ポリマーにブレンドした配合ポリマーも対象とすることができる。

【0025】本発明のPAS樹脂組成物は、上記の方法により得られたPAS20～90重量%と無機フィラー80～10重量%からなるものであり、好ましくはPAS20～70重量%と無機フィラー80～30重量%、

より好ましくはPAS40～70重量%と無機フィラー60～30重量%からなるものである。無機フィラーとしては、ガラス繊維、炭素繊維、アラミド繊維、チタン酸カリウムウイスカ、炭化ケイ素ウイスカ、マイカセラミック繊維、ウオストナイト、マイカ、タルク、シリカ、アルミナ、カオリン、クレー、シリカアルミナ、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、炭酸リチウム、二硫化モリブデン、黒鉛、酸化鉄、ガラスビーズ、磷酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、磷酸マグネシウム、窒化ケイ素、ハイドロタルサイト等を挙げることができる。これらの無機フィラーを一種又は二種以上組み合わせて使用することができる。また、これらの中にあつては、特にガラス繊維がよい。

【0026】ガラス繊維としては、特に制限はなく、アルカリガラス、低アルカリガラス、無アルカリガラスのいずれでもよく、また、繊維長は好ましくは0.1～8mm、より好ましくは0.3～6mmであつて、繊維径は好ましくは0.1～30μm、より好ましくは0.5～25μmである。繊維長が0.1mmより小さければ補強効果が低いし、8mmより大きければ、流動性が低下する。また、繊維径は0.1μmより小さければ流動性が低下するし、30μmより大きければ強度が低下する。更に、ガラス繊維の形態としては、特に制限はなく、例えばロービング、ミルドファイバー、チョップストランドなどの各種のものが挙げられる。これらのガラス繊維は単独でも二種以上を組み合わせ用いることもできる。また、ガラス繊維には、樹脂との親和性を高めるために、アミノシラン系、エポキシシラン系、ビニルシラン系、メタクリルシラン系等のシラン系カップリング剤やテトラメチル・オルソチタネート、テトラエチル・オルソチタネートほかチタネート系カップリング剤、クロム錯化合物、ホウ素化合物で表面処理されたものであつてもよい。

【0027】本発明のPAS樹脂組成物の調製方法としては特に制限はないが、PAS、無機フィラー及び必要に応じて用いられるシランカップリング剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、可塑剤、導電性付与剤、着色剤、含量等の添加剤を配合し、タンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサーなどで混合し、さらに単軸押出機や多軸押出機を用いて熔融混練造粒するか、あるいはニーダー、パンバリーミキサーなどで熔融混練造粒することにより、調製することができる。本発明の成形体は、上記PAS樹脂組成物を射出成形法や押し出し成形法などの方法により製造することができる。本発明により得られたポリアリーレンスルフィドは、各種成形品の材料、たとえばフィルム、繊維、機械部品、電気部品、電子部品などの材料として好適に利用することができる。

【0028】

【実施例】以下に、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。なお、PDCB濃度、PASの固有粘度

及び熱安定性は、以下の方法により評価した。

【PDCB濃度の測定】ガスクロマトグラフィーを用いた内部標準法により定量した。希釈溶媒としてクロホルム、内部標準としては1, 2, 4-トリクロロベンゼンを用いた。

【熱安定性評価方法】PASを2.5gとNMP2.5gを内容積10ミリリットルの小型耐圧セル（SUS316製）に投入し密栓した。このセルをオイルバス中で265℃まで昇温し、この温度で8時間保持した。その後、セルを取り出し冷却して、PASを取り出し、水洗・乾燥したもの固有粘度 $[\eta]$ を、下記の方法で測定した。

【0029】（固有粘度の測定）試料0.04±0.001gを α -クロロナフタレン10ミリリットル中に235℃、15分間内で溶解させ、206℃の恒温槽内で得られる粘度と、ポリマーを溶解させていない α -クロロナフタレンの粘度との相対粘度を測定した。この値を用いて次式に従って固有粘度 $[\eta]$ を算出した。

$[\eta]$ (デシリットル/g) = \ln (相対粘度) / ポリマー濃度

【0030】実施例1

予備重合

攪拌機のついた1m³チタン製原料合成槽にN-メチル-2-ピロリドン（NMP）633kg及び水酸化リチウム（LiOH・H₂O）100kg（2.38キロモル）を仕込み、昇温し140℃に保ち、原料水酸化リチウム中に含まれる水を回分蒸留し除去した。次いで、温度を130℃に保ったまま、気体状の硫化水素を65Nキロリットル吹き込み水硫化リチウムを合成した。その後、硫化水素の吹き込みを停止し、重合槽を再び205℃まで昇温した。昇温に伴い、硫化水素を吹き込んだ際に副生する水を回分蒸留により除去するとともに、水硫化リチウムから硫化リチウムを生成した。反応終了後、反応物中には硫化リチウムが1.08キロモル及びN-メチル酪酸リチウムが0.214キロモル含まれていた。温度205℃の状態で、これにパラジクロロベンゼン（PDCB）を154.0kg（1.048キロモル）と純水5.3kgを投入し、210℃まで昇温し3時間反応させた。反応液を60℃以下になるまで冷却し、反応器から反応混合物を20L容器に抜き出した。PDCBの転化率は90%であった。更に、反応器にPDCB11.1kg（0.076キロモル）を追加して十分攪拌した後、反応混合物を20リットル容器に抜き出した。

【0031】連続重合

フルゾーン翼を装着した10Lオートクレーブに相分離剤として塩化リチウム855g、NMP5145gを仕

込み、260℃まで昇温し、上記合成したプレポリマーを60℃に保持し、ギヤポンプを用いて33.3g/分の速度で反応器に連続的に供給した。一方、液面レベルを一定とすべく抜き出しノズルから5分に1回程度、約150～200gの重合混合物を反応器から抜き出した。この操作を24時間続けた。24時間後に抜き出した試料を傾斜濾過によりポリマーと重合液に分離し、重合液中のPDCB濃度を測定した。また、ポリマーは、熱水で2回、更にアセトンで洗浄した。120℃、12時間真空乾燥し固有粘度 $[\eta]$ 、 $\Delta\eta$ を評価した。結果を第1表に示す。

【0032】実施例2

実施例1において、追加するPDCBの量を11.1kg（0.076キロモル）から7.9kg（0.054キロモル）に代えた以外は実施例1と同様の操作を行ってPAS重合混合物を得た。実施例1と同様に評価を行った結果を第1表に示す。

【0033】実施例3

実施例1において、プレポリマーの合成時間を3時間から2時間にし、PDCBを追加する時点でのPDCBの反応率を60%とした以外は実施例1と同様の操作を行ってPAS重合混合物を得た。実施例1と同様に評価を行った結果を第1表に示す。

実施例4

実施例1において、プレポリマー合成時のPDCB量を154.0kg（1.048キロモル）から147.7kg（1.004キロモル）に代え、追加するPDCBの量を11.1kg（0.076キロモル）から17.5kg（0.119キロモル）に代えた以外は実施例1と同様の操作を行ってPAS重合混合物を得た。実施例1と同様に評価を行った結果を第1表に示す。

【0034】比較例1

実施例1において、プレポリマー合成時のPDCB量を154.0kg（1.048キロモル）から165.1kg（1.123キロモル）に代え、PDCBを追加しなかった以外は実施例1と同様の操作を行ってPAS重合混合物を得た。実施例1と同様に評価を行った結果を第1表に示す。

比較例2

実施例1において、プレポリマー合成時のPDCB量を154.0kg（1.048キロモル）から161.9kg（1.102キロモル）に代え、PDCBを追加しなかった以外は実施例1と同様の操作を行ってPAS重合混合物を得た。実施例1と同様に評価を行った結果を第1表に示す。

【0035】

【表1】

第1表

	PDCB/Li ₂ S モル比			η (dl/g)	$\Delta \eta$ (dl/g)
	初期	追加	合計		
実施例 1	0.97	0.07	1.04	0.28	0.01
実施例 2	0.97	0.05	1.02	0.30	0.02
実施例 3	0.97	0.07	1.04	0.26	0.01
実施例 4	0.93	0.11	1.04	0.27	0.03
比較例 1	1.04	0.00	1.04	0.28	0.17
比較例 2	1.02	0.00	1.02	0.26	0.18

【0036】

【発明の効果】本発明の製造方法におけるように、重合反応時に原料成分であるジハロゲン化芳香族化合物を複

数回に分割して添加することにより、高分子量でしかも熱安定性に優れるPASを得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA62 AB01 AE17 AF45 AH12
 AH17 AH19 BA01 BB05 BC07
 4J002 CN011 DA016 DA026 DA036
 DE116 DE136 DE146 DE186
 DE226 DE236 DE286 DG026
 DG056 DH046 DJ006 DJ016
 DJ036 DJ046 DJ056 DL006
 FA046 FA086 FB076 FB106
 FB136 FB146 FB166 FD016
 GK01 GM00 GQ00
 4J030 BA03 BA49 BB29 BB31 BC08
 BE04 BF07 BG10 BG26 BG30
 BG31